

**Dr hab. inż. Waldemar Kwaśny prof. nzw. Pol. Śl.**  
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**  
**ul. Konarskiego 18a**  
**44-100 GLIWICE**  
E-mail: waldemar.kwasny@polsl.pl



**Gliwice, 08.09.2015**

## **RECENZJA**

pracy doktorskiej

Pana mgr inż. Macieja PYTLA

pod tytułem

**„Wpływ warstwy tlenku  $Al_2O_3$  wytworzonej na podłożu międzywarstwy  
aluminidkowej na właściwości powłokowych barier ciepłych stosowanych na  
elementy silników lotniczych”**

wykonanej pod opieką Pana Promotora dr hab. inż. Ryszarda Filipa, Prof. Pol. R.,  
opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki  
Rzeszowskiej – pismo z dnia 13.07.2015

Dynamiczny rozwój przemysłu lotniczego wymaga opracowywania nowych materiałów inżynierskich spełniających wysokie wymagania odnośnie żaroodporności, niezawodności i trwałości. Własności użytkowe i zakres zastosowań materiałów wykorzystywanych w lotnictwie można modyfikować w szerokich granicach przez dobór wielkości i postaci geometrycznej, sposób rozmieszczenia i doboru materiału fazy wzmacniającej, procesu jego uzyskania a także poprzez modyfikację warstwy wierzchniej gotowych elementów. Zabezpieczenie elementów maszyn i konstrukcji metalowych przed korozją i zużyciem, zwiększenie trwałości części silników lotniczych należą z tego względu do ważnych problemów inżynierii materiałowej. Wytrzymałość elementów zapewniona jest dzięki stosowaniu jednego materiału, a odporność na czynniki zewnętrzne jest zagwarantowana przez miejscowe utworzenie na jego powierzchni powłoki o specjalnych właściwościach. Wytrzymałość mechaniczną elementów zapewnia materiał rdzenia,

a odporność na oddziaływanie czynników zewnętrznych (wysokotemperaturowe utlenianie, zużycie, korozję, erozję) uzyskuje się przez formowanie na ich powierzchni zróżnicowanych pod względem składu chemicznego i przeznaczenia powłok z innych materiałów. Ostatecznie uzyskuje się zwiększoną trwałość elementów w połączeniu z innymi zadanymi cechami a w wielu przypadkach również obniżenie kosztów. Możliwe jest przy tym uzyskanie wytworów o unikalnym połączeniu własności, nieosiągalnych przy wykorzystaniu tradycyjnych materiałów inżynierskich. W związku z tym celowe jest nowe podejście do doboru materiału zarówno ze względów technicznych jak i ekonomicznych.

Podwyższenie temperatury pracy silników lotniczych jest możliwe przez stosowanie łopatek turbiny z nadstopów niklu o mikrostrukturze równoosiowej, kierunkowym ułożeniem ziarn lub strukturze monokrystalicznej. W celu ochrony przed korozją wysokotemperaturową na powierzchni tych łopatek wytwarzane są składające się przeważnie z dwóch warstw powłokowe bariery cieplne (Thermal Barrier Coatings, TBC) pełniące funkcję izolacji cieplnej. Pracownicy Katedry Materiałoznawstwa i Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej od wielu lat zajmują się problematyką z tym związaną i wykonują badania zaawansowanych materiałów inżynierskich oraz technologii ich wytwarzania. Mając na uwadze doniesienia literaturowe oraz obecny stan wiedzy celowym wydaje się podjęcie przez doktoranta opracowania technologii wytwarzania oraz badania struktury i własności powłokowych barier cieplnych na podłożu nadstopu niklu. Opracowanie nowych procesów oraz poznanie wpływu parametrów wytwarzania na własności i strukturę powłokowych barier cieplnych stanowi istotny wkład w doskonaleniu technologii otrzymywania powłokowych barier cieplnych i wprowadzania ich do przemysłu. Przedstawiona do recenzji praca doktorska wpisuje się aktualny nurt badań nad zaawansowanymi materiałami inżynierskimi o lepszych własnościach eksploatacyjnych, zdolnych do pracy w ekstremalnych warunkach, a dodatkowym atrakcyjnym zagadaniem są korzyści ekonomiczne, jakie może przynieść zastosowanie nowo opracowanych powłokowych barier cieplnych TBC.

Zaletą recenzowanej pracy jest prawidłowa realizacja eksperymentów oraz badań. Dobór technik wytwarzania oraz charakteryzacji został starannie przemyślany, a otrzymane wyniki poprawnie opisane i skomentowane. Potwierdza to dużą umiejętność prowadzenia prac badawczych przez Doktoranta.

Opiniowana praca doktorska Pana mgr. inż. Macieja Pytla jest złożona z 8 rozdziałów, w tym wstępu, przeglądu piśmiennictwa, badań własnych, analizy wyników badań oraz wniosków. Tytuł opiniowanej pracy doktorskiej jest adekwatny do jej treści, a jej klasyczny układ nie budzi większych zastrzeżeń. Praca liczy 131 stron, obejmujących wyniki pomiarów oraz zestawienia uzyskanych rezultatów. Autor zacytował 168 pozycje literaturowe, wskazując prace własne i znaczące osiągnięcia innych badaczy potwierdzając aktualność problematyki rozprawy.

W przeglądzie piśmiennictwa Autor przedstawia ogólne informacje dotyczące nadstopów niklu oraz metody ich ochrony przed korozją gazową i utlenianiem wysokotemperaturowym, a także uzasadnia wybór tematu pracy, w oparciu o analizę licznych pozycji literaturowych, obejmujących anglojęzyczne prace z tego zakresu, wskazując przy tym na brak doniesień dotyczących wytwarzania i własności międzywarstw aluminiidkowych na osnowie fazy  $\beta$ -NiAl modyfikowanych Pt, Pd, Zr lub Hf z osadzoną na ich powierzchni warstwą tlenku aluminium metodami zol-żel lub CVD.

Autor rozprawy postawił sobie jako cel pracy opracowanie warunków procesu wytwarzania powłokowej bariery cieplnej TBC o zaawansowanej kompozytowej budowie na podłożu nadstopu niklu.

Tak sformułowany cel stanowił podstawę do sformułowania hipotezy pracy doktorskiej przedstawionej w pracy w brzmieniu:

**„Modyfikowanie składu chemicznego międzywarstwy aluminiidkowej cyrkonem i platyną zwiększy trwałość połączenia zewnętrznej warstwy ceramicznej i międzywarstwy aluminiidkowej poprzez ograniczenie wzrostu i łuszczenia się warstwy  $Al_2O_3$  w strefie TGO także delaminacji zewnętrznej warstwy ceramicznej. Wpłynie to na poprawę żaroodporności międzywarstwy aluminiidkowej w atmosferze gazów utleniających podczas pracy w temperaturze  $1100^\circ C$ , w warunkach zmęczenia cieplnego. Wzrost stabilnej warstwy tlenku  $Al_2O_3$  na podłożu międzywarstwy aluminiidkowej zabezpieczy materiał podłoża – nadstop niklu przed jego przedwczesną degradacją”.**

Realizacja postawionego celu wymagała opracowania i wdrożenia szeregu specyficznych technologii wytwarzania powłokowych barier cieplnych TBC z wykorzystaniem

- techniki chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) - dyfuzyjne warstwy aluminiidkowe,

- techniki fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem proszku ceramicznego w strumieniu plazmy (PS-PVD) – zewnętrzna warstwa ceramiczna,
- techniki zanurzeniowej - dodatkowa warstwa tlenku  $Al_2O_3$ .

W celu określenia zależności między warunkami procesu, strukturą i własnościami otrzymanych powłokowych barier cieplnych oraz dla udowodnienia postawionej hipotezy wykonano komplementarne badania obejmujące między innymi:

- badania mikroskopowe materiału podłoża oraz wytworzonych warstw, w tym analizy składu chemicznego,
- badania składu fazowego,
- charakterystykę właściwości cieplnych, w tym określenie ciepła właściwego, dyfuzyjności i przewodność cieplnej,
- badania odporności na utlenianie wysokotemperaturowe,
- charakterystykę odporności powłokowych barier cieplnych TBC na zmęczenie cieplne oraz erozję wysokotemperaturową,
- ocenę przyczepności powłokowych barier cieplnych do materiału podłoża

W przekonaniu recenzenta taki zakres metod badawczych jest całkowicie wystarczający dla określenia własności wytworzonych powłok. Zadania oraz zakres prowadzonych badań nie budzą zastrzeżeń i wynikają z właściwie prowadzonego przewodu doktorskiego i są konsekwentnie realizowane.

Pracę wykonano poprawnie i pod względem edytorskim nie budzi większych zastrzeżeń, jednak należy nadmienić, że pewne grafiki czy rysunki w niej zamieszczone powinny zostać opracowane staranniejsz z poświęceniem na to większego nakładu pracy i czasu.

Rozprawa cechuje się wysokim poziomem merytorycznym, jednak odczuwalny dla czytającego wydaje się być pośpiech w ostatecznym etapie jej redakcji i niestety, jak to zwykle bywa, Autor nie ustrzegł się błędów edycyjnych, niedociągnięć o charakterze językowym, skrótów myślowych czy powtórzeń w pracy „Wpływ warstwy tlenku  $Al_2O_3$  wytworzonej na podłożu międzywarstwy aluminiowej na właściwości

powłokowych barier cieplnych stosowanych na elementy silników lotniczych”, które jednak nie zmieniają mojej pozytywnej jej oceny. Do wyżej wymienionych uwag zaliczyć można stwierdzenia, których wybrane przykłady pozwolę sobie przedstawić:

- na stronie 4 Autor stwierdza, że „temperatura gazów na wylocie turbiny ciągle wzrasta”, natomiast na stronie 13, że „w ciągu ostatnich 20 lat temperatura gazów na wlocie do turbiny wzrosła...”. Zdaniem Recenzenta, informacje o ciągle oraz okresowo w czasie wzrastającej temperaturze na wylocie oraz wlocie do turbiny są niewłaściwe,
- na stronie 17, Doktorant stwierdził, że „warstwy tlenków o małej głębokości mają zwykle budowę amorficzną, natomiast warstwy o dużej głębokości cechuje budowa krystaliczna”. W opinii Recenzenta głębokość nie decyduje o strukturze wytworzonych warstw tlenków, a także samo określenie - głębokość, stosowane naprzemiennie z określeniem grubość, być może nie jest właściwe. Autor pracy też nie umożliwia rozwikłania wątpliwości, czego dowód przedstawił na stronie 81 stwierdzając: „prowadzono pomiary głębokości dyfuzyjnej międzywarstwy aluminikowej grubości oraz grubości zewnętrznej warstwy ceramicznej – tworzących powłokową barierę cieplną TBC”,
- zastrzeżenia można mieć do sformułowania ze strony 39, gdzie stwierdzono, że „miejsca pęknięć odsłaniają materiał podłoża, co sprzyja anormalnemu tworzeniu się wysp tlenków”. Przypisywanie temu mechanizmowi np. cech pogodowych wydaje się nie trafione,
- opis ze strony 49, że powłokowe bariery cieplne TBC „będą zbudowane” z dwóch warstw można by zastąpić bardziej odpowiadającym,
- w niektórych przypadkach opis zamieszczonych tabel jest zbyt lakoniczny i tylko częściowo odpowiada prezentowanym tam wynikom, np. tabela 29 – siła krytyczna  $L_k$  czy tabela 30- wartość naprężenia do oderwania warstwy.

Ze względu na moje zainteresowania, zwróciłem szczególną uwagę na wykonane badania rentgenowskie. Przedstawione w pracy, zdecydowanie łatwe w interpretacji, wyniki rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej badanych materiałów, w mojej ocenie, wymagają komentarza i są nie zawsze precyzyjnie opisane. I tak kolejno:

- w przebiegu badań na stronie 54 Autor informuje, że badania rentgenowskie wykonano z wykorzystaniem lampy o anodzie miedzianej oraz chromowej, nie uzasadniając konieczności takiego postępowania, a na prezentowanych w pracy dyfraktogramach nie wskazano dla jakiej długości fali je uzyskano,
- nie wiadomo co było powodem, że na niektórych prezentowanych dyfraktogramach wskazano fazę oraz płaszczyznę, która dała odbicie dyfrakcyjne (rysunki 47, 48, 51, 54), natomiast na innych nie wskazano płaszczyzny (rysunek 58, 59, 70, 71, 82), a w przypadku proponowanego rozwiązania dyfraktogramu z rysunku 70 niektórym liniom nie przypisano zarówno fazy jak i płaszczyzny,
- na rysunkach 58 i 59 przedstawiono wyniki analizy rentgenowskiej proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  które identycznie opisano – dyfraktogram proszku tlenku  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – metoda zol-żel, w obu przypadkach nie opisano od jakich płaszczyzn są zarejestrowane odbicia, co dla prezentowanego rozwiązania wymaga wyjaśnienia, gdyż oba dyfraktogramy różnią się między sobą liczbą zarejestrowanych refleksów, ich położeniem kątowym  $2\theta$  oraz intensywnością.

Chciałbym zaznaczyć, że przedstawione uwagi w żadnej mierze nie wpływają na obniżenie ogólnej pozytywnej oceny opiniowanej pracy doktorskiej Pana mgr inż. Macieja Pytla. Zebrane w pracy informacje, wynikające z badań własnych Autora, poszerzają wiedzę w zakresie techniki otrzymywania i modyfikacji powłokowych barier cieplnych. Określono warunki technologiczne otrzymywania warstw pośrednich oraz zewnętrznych. Dokonano kompleksowej analizy i oceny stopnia oddziaływania poszczególnych warstw tworzących powłokowe bariery cieplne. Określono wpływ i rolę wytworzonej warstwy aluminidkowej modyfikowanej Pt z warstwą tlenku  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  oraz modyfikowane Zr i Pt. Określono wpływ strefy TGO na trwałość połączenia i przyczepność zewnętrznej warstwy ceramicznej z międzywarstwa metaliczną. Należy ponadto nadmienić, że tematyka podjęta przez Doktoranta jest w pełni uzasadniona i wpisuje się w obszar badań prowadzonych przez czołowych światowych wytwórców silników lotniczych.

## Podsumowanie

Podsumowując niniejszą recenzję opiniowanej pracy doktorskiej Pana mgr inż. Macieja Pytła wykonanej pod opieką promotorską Pana Prof. dr hab. inż. Ryszarda Filipa, oceniam wysoko całokształt dokonań Doktoranta, jak również chcę zauważyć to, że w opiniowanej pracy Autor wykazał się:

- dobrą orientacją w poruszanej w literaturze problematyce dotyczącej powłokowych barier cieplnych,
- uzyskał wartościowe i oryginalne wyniki badań, o istotnym znaczeniu poznawczym i o walorach aplikacyjnych, jak również udowodnił postawioną tezę pracy oraz osiągnął założony cel naukowy,
- w wystarczającym stopniu opanował umiejętności opracowania wyników wykonanych badań oraz prezentowania osiągniętych rezultatów badawczych.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że opiniowana praca doktorska spełnia wszelkie wymagania określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki (Dz. U. nr 65 z dnia 16 kwietnia 2003 roku poz. 595 z późniejszymi zmianami) (w tym przypadku nadal obowiązuje tryb określony w tej właśnie Ustawie zgodnie z art. 33 ust. 1 Ustawy o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw - Dz. U. Nr 84, poz. 455 i Nr 112, poz. 654 z dnia 18 marca 2011 roku) i wnioskuję do Rady Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Macieja Pytła do publicznej obrony przygotowanej przez Niego pracy doktorskiej.

